

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年2月19日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/014987 A1(51) 国際特許分類: C08G 85/00, 61/12, C08J 5/00, A61F  
2/08, 2/70, B32B 27/00 // C08L 101:00

特願 2002-307559

2002年10月22日 (22.10.2002) JP

特願 2002-307472

2002年10月22日 (22.10.2002) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010111

(22) 国際出願日: 2003年8月8日 (08.08.2003)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イーメックス株式会社 (EAMEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒563-0042 大阪府 池田市宇保町 5番 16-608号 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(72) 発明者; および

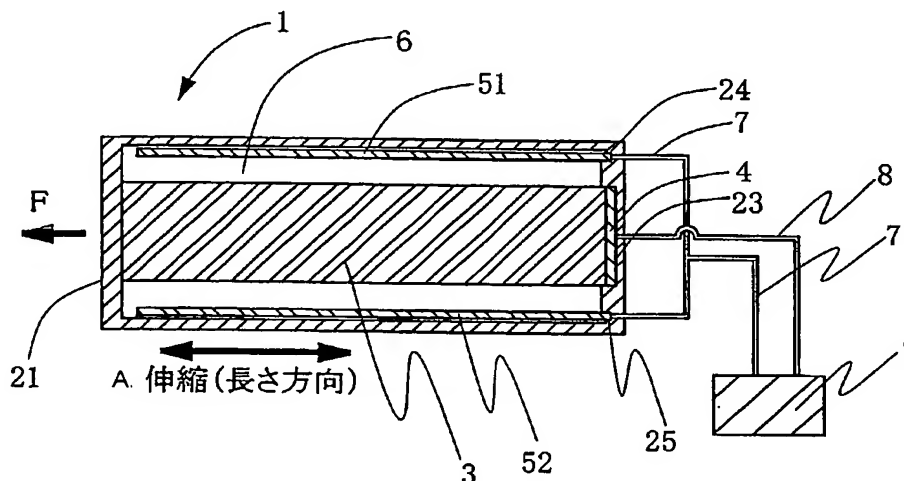
(30) 優先権データ:  
特願2002-233617 2002年8月9日 (09.08.2002) JP  
特願2002-265859 2002年9月11日 (11.09.2002) JP  
特願2002-289365 2002年10月2日 (02.10.2002) JP

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 座間 哲司 (ZAMA, Tetsuji) [JP/JP]; 〒563-0042 大阪府 池田市宇保町 5番 16-608号 イーメックス株式会社内 Osaka (JP). 原進 (HARA, Susumu) [JP/JP]; 〒563-0042 大阪府 池田市宇保町 5番 16-608号 イーメックス

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CONDUCTIVE POLYMER

(54) 発明の名称: 導電性高分子の製造方法



A...EXPANSION/CONTRACTION (LENGTHWISE DIRECTION)

(57) Abstract: A process for producing a conductive polymer excellent in the degree of expansion/contraction per oxidation/reduction cycle. The process is for producing by the electrolytic polymerization method a conductive polymer having the property of expanding/contracting upon electrochemical oxidation/reduction. The electrolytic polymerization method is a polymerization method in which an electrolytic solution containing an organic compound as a solvent is used. The organic compound contains in the molecule (1) at least one kind of chemical bond selected from the group of an ether bond, ester bond, carbon-halogen bond, and carbonate bond and/or (2) at least one functional group selected from the group consisting of hydroxy, nitro, sulfo, and nitrile groups. The electrolytic solution contains trifluoromethanesulfonate ions and/or anions comprising a central atom and two or more fluorine atoms bonded thereto.

(57) 要約: 優れた1酸化還元サイクル当たりの伸縮率の導電性高分子の製造方法を提供する。電解重合法による導電性高分子の製造方法であって、前記導電性高分子

[続葉有]



WO 2004/014987 A1



クス株式会社内 Osaka (JP). 瀬和 信吾 (SEWA, Shingo)  
[JP/JP]; 〒563-0042 大阪府 池田市 宇保町 5 番  
1 6-6 0 8 号 イーメックス株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 宮崎 伊章 (MIYAZAKI, Tadaaki); 〒564-0063  
大阪府 吹田市江坂町 1 丁目 23 番 43 号 ファサード江  
坂ビル 9 階 宮崎国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

は電気化学的な酸化還元による伸縮性を有し、前記電解重合法は、有機化合物及び／またはハロゲン化炭化水素を  
溶媒として含む電解液を用いる重合法であり、前記有機化合物は、(1) エーテル結合、エステル結合及びカーボ  
ネート結合からなる化学結合の群から少なくとも一つ以上選ばれた化学結合種、及び／または(2) ヒドロキシル  
基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基からなる官能基の群から少なくとも一つ以上選ばれた官能基を分子中に  
含み、前記電解液は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を  
複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法を用いる。

## 明 細 書

## 導電性高分子の製造方法

## 技術分野

アクチュエータ素子として用いた場合に 1 酸化還元サイクル当たりの優れた伸縮性能を有する導電性高分子の製造方法、その導電性高分子を含む導電性高分子成形品及びその導電性高分子含む積層体、並びに該導電性高分子成形品及び該積層体についての伸縮率に優れた電解伸縮方法、該導電性高分子を含むアクチュエータ並びにこれらの用途に関する。

## 背景技術

ポリピロールなどの導電性高分子は、電気化学的な酸化還元によって伸縮あるいは変形する現象である電解伸縮を発現することが知られている。この導電性高分子の電解伸縮は、人工筋肉、ロボットアーム、義手、義足、パワードスーツやアクチュエータ等の用途の駆動に応用されることが期待され、近年注目されている。このような電解伸縮をする導電性高分子を製造する方法としては、電解重合法により製造する方法が一般的である。電解重合方法としては、ピロール等のモノマー成分が加えられた電解液中に、作用電極及び対向電極を設置した後に、両電極に電圧を印加することで、導電性高分子膜を作用電極に形成させる方法が、通常行われる。

電解重合法により得られた導電性高分子膜は、その膜に電圧を印加することにより伸縮または変位をさせることができる。このような伸縮等をする導電性高分子は、人工筋肉等の用途に導電性高分子単独膜でも用いることができ、また、例えば、特開平 11-169393 と特開平 11-169394 とには、固体電解質形成体の両側にポリアニリン膜が形成されている人工筋肉を用いることも可能であることが記載されている。

また、導電性高分子を用いたアクチュエータについて、セル内に電解液、対極及びポリピロールフィルムを備えたアクチュエータの構成が1997年に報告されている(A. Della Santa et al., "Performance and work capacity of a polypyrrole conducting polymer linear actuator", Synthetic Metals, Elsevier Science, 1997, 90, P93-100)。このアクチュエータは、ポリピロールフィルム及び対極が電解液に浸漬された状態において、対極とポリピロールフィルムとの間に電圧を印加することでポリピロールフィルムが伸縮し、ポリピロールフィルムが14.6 MPa (45 g) の負荷を受けながらも1%の伸縮をすることが記載されている。つまり、このアクチュエータは、電解伸縮により、長さ方向に14 MPaの力を発生させることができるが、その伸縮は1%にとどまる。

しかし、実用的用途である人工筋肉、ロボットアーム、義手・義足等は、作動させた際において、1回の伸縮若しくは変位が1つの動作となるのが通常である。したがって、人工筋肉などが十分な動作を行うためには、1回の伸縮若しくは変位において、大きな伸縮若しくは変位をすることが要求される。このような実用的用途の駆動源に導電性高分子を用いた場合において、従来の導電性高分子を用いた電解伸縮可能なアクチュエータ素子は、電解伸縮による伸張と収縮とのサイクル(酸化還元サイクル)を行うことにより得られる伸縮量について、酸化還元サイクルの1回当たりの伸縮量若しくは変位量が十分ではない。したがって、実用的用途である人工筋肉、ロボットアーム、義手等に導電性高分子を用いるためには、電解伸縮をさせた場合において、より大きな伸縮量若しくは変位量が1酸化還元サイクルで得られることが必要である。例えば、ドーパントとしてp-トルエンスルホン酸ナトリウムを含む導電性高分子のような従来の導電性高分子は、1回の酸化還元サイクル当たりの伸縮率が小さく、伸縮もしくは変位の量が小さい用途のアクチュエータ等に用いることができる。しかし、導電性高分子を1酸化還元サイクル当たりの伸縮若しくは変位の量が大きい用途である人工筋肉等に用いるには、導電性高分子の酸化還元サイクルの1回当たりの伸縮率は、さらに

向上させる必要がある。

また、人工筋肉等への応用などの実用性をさらに高めるために、導電性高分子に電圧を印加させるなどの伸縮または変位を生じさせるための命令が為されてから、実際に所望の量の伸縮または変位が生じるまでの時間が短いこと、つまり、特定時間あたりの変位率が高いことが、可能であるならば望ましい。すなわち、従来の導電性高分子を、実用的用途に用いるためには、導電性高分子の1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を向上させることに加えて、導電性高分子に電圧を印加してから特定の時間における最初の状態での導電性高分子成形品の長さに対する伸縮した長さ若しくは変位した長さの比、つまり特定時間あたりの変位率を向上させることが、可能であるならば実用性をさらに高めるために望ましい。

電解重合法により得られた導電性高分子は、人工筋肉に用いられる導電性高分子として、1酸化還元サイクル当たりの伸縮と発生力とについて、膜状に形成されたポリピロールが伸縮率1%のときに3 MPa程度の力を発生すると、*Synthetic Metals*, 90 (1997) 93-100において報告されている。

また、導電性高分子を応用用途であるマイクロマシンや人工筋肉などのアクチュエータに用いる場合には、アクチュエータにより大きな変位運動をさせるので、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を現状の1%程度から大きく向上する必要がある。しかし、アクチュエータにおける伸縮率と発生力との関係は、反比例の関係にある。そのため、アクチュエータに対する荷重付加物を動かすための力である発生力を大きくする場合には、アクチュエータの伸縮率が小さくなる。従って、従来の導電性高分子を用いたアクチュエータは、1酸化還元サイクルで得られる伸縮率を1%よりも大きくした場合には、発生力が3 MPaよりも低下してしまい、伸縮率と発生力との両方のバランスの優れた導電性高分子を得ることは難しい。

また、従来の導電性高分子を用いたアクチュエータは、ドーパントにベンゼンスルホン酸ナトリウムやp-トルエンスルホン酸ナトリウムを用いたものが通常であり、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が3%を上回るものは得られていない。そのため、特に小さなサイズで大きな力を得ることが必要なマイクロマシンや埋め込み型の人工筋肉に使うためには、従来の導電性高分子を用いたアクチュエータの伸縮率及び発生力では不十分である。導電性高分子により得られたアクチュエータは、従来に比べて伸縮率がより大きいことに加えて、発生力がより大きいことが、実用的な用途に用いるために更に望ましい。

本願発明は、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が優れた導電性高分子の製造方法を提供し、その製造方法により得られた導電性高分子成形品、その製造方法により得られた導電性高分子を用いた積層体、前記導電性高分子成形品及び前記積層体についての電解伸縮方法、前記導電性高分子成型品を用いたアクチュエータ、並びに、これらの用途を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本願発明は、第1に、電解重合法による導電性高分子の製造方法であって、前記導電性高分子は電気化学的な酸化還元による伸縮性を有し、前記電解重合法は、有機化合物を溶媒として含む電解液を用いる重合法であり、前記有機化合物は、(1) エーテル結合、エステル結合、炭素-ハロゲン結合及びカーボネート結合からなる化学結合の群から少なくとも1つ以上選ばれた化学結合種及び/または(2) ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基からなる官能基の群から少なくとも1つ以上選ばれた官能基を分子中に含み、前記電解液は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法である。この製造方法により得られた導電性高分子は、1酸化還元サイクル当たりの伸縮が大きく、実用的な用途の駆動源であるアクチュエータ素子に好適に用いることができる。

また、本願発明は、第 2 に、電解重合法による導電性高分子の製造方法であって、前記導電性高分子は電気化学的な酸化還元による伸縮性を有し、前記電解重合法は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを電解液中に含み、前記電解重合法は、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる導電性高分子の製造方法でもある。この製造方法により得られた導電性高分子は、従来の伸縮率である 1 % を大きく上回り、しかも従来よりも大きな発生力を得ることができるので、実用的な用途の駆動源であるアクチュエータ素子に好適に用いることができる。

本願発明は、前記製造方法により得られた導電性高分子成形品である。前記導電性高分子成型品は、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率が優れているのみならず、特定時間あたりの変位率が優れている。従って、前記導電性高分子成型品は、実用的な用途の駆動源であるアクチュエータ素子に好適に用いることができる。

本願発明は、前記製造方法により得られた導電性高分子成形品を、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液中で、電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法でもある。前記電解伸縮方法を行うことにより駆動した前記導電性高分子成型品は、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率が向上するので、実用的な用途の駆動源であるアクチュエータ素子に好適に用いることができる。

本願発明は、導電性高分子含有層と固体電解質層とを含む積層体でもある。前記導電性高分子含有層に含まれる導電性高分子が上記の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子であることにより、前記積層体は、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を向上することができるので、実用的な用途の駆動源であるアクチュエータ素子に好適に用いることができる。

本願発明は、作動部、対極及び電解質を含むアクチュエータであって、前記作動部として上記の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を含む作動部を用いたアクチュエータでもある。前記アクチュエータは、対極と作動部との間に電圧を印加することで生じる電解伸縮について、アクチュエータの1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を向上することができるので、実用的な用途の駆動源であるアクチュエータ素子に好適に用いることができる。

本願発明は、上記の導電性高分子成型品をアクチュエータ素子として、駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置、並びに押圧部に用いた押圧装置である。また、本願発明は、上記のアクチュエータを駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置、並びに押圧部に用いた押圧装置でもある。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本願発明のアクチュエータの一実施態様例の外観についての斜視図である。

第2図は、第1図のアクチュエータについてのA-A断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本願発明について更に詳しく説明する。

本願発明は、第1に、前記電解重合法は、有機化合物を溶媒として含む電解液を用いる重合法であり、前記有機化合物は、エーテル結合、エステル結合、炭素-ハロゲン結合及びカーボネート結合からなる化学結合の群から少なくとも1つ以上選ばれた化学結合種及び／またはヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基からなる官能基の群から少なくとも1つ以上選ばれた官能基を分子中に含み、前記電解液は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中

心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法である。

#### (電解液)

本願発明の導電性高分子の製造方法の第1において、電解重合法に用いられる電解液には、有機化合物が溶媒として含まれる。前記有機化合物は、エーテル結合、エステル結合、炭素-ハロゲン結合及びカーボネート結合からなる化学結合の群から少なくとも1つ以上選ばれた化学結合、及び/またはヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基からなる官能基の群から少なくとも1つ以上選ばれた官能基を分子中に含む。前記有機化合物は、これらの化学結合とこれらの官能基のうちのいずれか1つ以上を分子中に含む。前記有機化合物は、前記の化学結合の群から選ばれた化学結合と前記の官能基の群から選ばれた官能基とのどちらかを含んでも良い。また、前記の化学結合の群から1つ以上選ばれた化学結合と前記の官能基の群から1つ以上選ばれた官能基とを分子中に含んでも良い。

前記有機化合物としては、次の有機化合物の群を例示することができる：1，2-ジメトキシエタン、1，2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン（以上、エーテル結合を含む有機化合物）、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸-*t*-ブチル、1，2-ジアセトキシエタン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、フタル酸ジエチル（以上、エステル結合を含む有機化合物）、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート（以上、カーボネート結合を含む有機化合物）、エチレングリコール、ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-オクタデカノール（以上、ヒドロキシル基を含む有機化合物）、ニトロメタン、ニトロベンゼン（以上、ニトロ基を含む有機化合物）、スルホラン、ジメチルスルホン（以上、スルホン基を含む有機化合物）、及びアセト

ニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル（以上、ニトリル基を含む有機化合物）。なお、ヒドロキシル基を含む有機化合物は、特に限定されるものではないが、多価アルコール及び炭素数4以上の1価アルコールであることが、伸縮率が良いために好ましい。なお、前記有機化合物は、前記の例示以外にも、分子中にエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち、2つ以上の結合あるいは官能基を任意の組合わせで含む有機化合物であってもよい。前記有機化合物は、得られた導電性高分子の伸縮率が大きいことから、エステル結合を含む有機化合物が好ましい。

また、本願発明の導電性高分子の製造方法の第1において、電解液に溶媒として含まれる有機化合物が炭素－ハロゲン結合を含む場合には、前記有機化合物はハロゲン化炭化水素であってもよい。ハロゲン化炭化水素は、炭化水素中の水素が少なくとも1つ以上ハロゲン原子に置換されたもので、電解重合条件で液体として安定に存在することができるものであれば、特に限定されるものではない。前記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタンを挙げることができる。前記ハロゲン化炭化水素は、1種類のみを前記電解液中の溶媒として用いることもできるが、2種以上併用することもできる。また、前記ハロゲン化炭化水素は、上記の有機化合物と混合して用いてもよく、ハロゲン化炭化水素以外の該有機溶媒との混合溶媒を前記電解液中の溶媒として用いることもできる。

前記有機化合物を2種以上混合して電解液の溶媒に用いる場合には、エーテル結合を含む有機化合物、エステル結合を含む有機化合物、カーボネート結合を含む有機化合物、ヒドロキシル基を含む有機化合物、ニトロ基を含む有機化合物、スルホン基を含む有機化合物、及びニトリル基を含む有機化合物からなる群より伸張に優れた有機化合物と収縮に優れた有機化合物とを選んで組合わせて用いられることにより、電解重合により得られた導電性高分子の1酸化還元サイクル当たりの伸縮率は向上することができる。

本願発明の導電性高分子の製造方法の第1において、電解重合法に用いられる電解液には、電解重合される有機化合物（例えば、ピロール）およびトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを液中に含む。この電解液を用いた電解重合により、得られた導電性高分子は、電解伸縮において1酸化還元サイクル当たりの伸縮率及び／または特定時間あたりの変位率を有する。上記電解重合により、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンが導電性高分子に取り込まれることになる。

前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンは、電解液中の含有量が特に限定されるものではないが、電解液中に0.1～30重量%含まれるのが好ましく、1～15重量%含まれるのがより好ましい。

トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、化学式 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ で表される化合物である。また、中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンは、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素等の中心原子に複数のフッ素原子が結合をした構造を有している。中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンとしては、特に限定されるものではないが、テトラフルオロホウ酸イオン（ $\text{BF}_4^-$ ）、ヘキサフルオロリン酸イオン（ $\text{PF}_6^-$ ）、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン（ $\text{SbF}_6^-$ ）、及びヘキサフルオロヒ酸イオン（ $\text{AsF}_6^-$ ）を例示することができる。なかでも、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 及び $\text{PF}_6^-$ が人体等に対する安全性を考慮すると好ましく、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 及び $\text{BF}_4^-$ がより好ましい。前記の中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンは、1種類であっても良く、2種以上の種類を同時に電解液中に用いても良い。さらには、トリフルオロメタンスルホン酸イオンと複数種の中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンとを同時に電解液中に用いても良い。

本願発明の導電性高分子の製造方法の第1において、電解重合法に用いられる

電解液は、前記有機化合物溶媒と前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンと以外に、導電性高分子の単量体を溶液中に含む。また、さらに、前記電解液は、ポリエチレングリコールやポリアクリルアミドなどの公知のその他の添加剤を含むこともできる。

また、本願発明は、第2に、電解重合法による導電性高分子の製造方法であって、前記導電性高分子は電気化学的な酸化還元による伸縮性を有し、前記電解重合法は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを電解液中に含み、前記電解重合法は、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる導電性高分子の製造方法である。

本願発明の導電性高分子の製造方法の第2において、電解重合法に用いられる電解液には、電解重合される有機化合物（例えば、ピロール）以外に、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを含む。この電解液を用いて電解重合を行うことにより、電解伸縮において1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が優れた導電性高分子を得ることができる。上記電解重合により、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンが導電性高分子に取り込まれることになる。

前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンは、電解液中の含有量が特に限定されるものではないが、電解液中に0.1～30重量%含まれるのが好ましく、1～15重量%含まれるのがより好ましい。

トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、化学式 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ で表される化合物である。また、中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンは、

ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素等の中心原子に複数のフッ素原子が結合をした構造を有している。中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンとしては、特に限定されるものではないが、テトラフルオロホウ酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ )、ヘキサフルオロリン酸イオン ( $\text{PF}_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン ( $\text{SbF}_6^-$ )、及びヘキサフルオロヒ酸イオン ( $\text{AsF}_6^-$ ) を例示することができる。なかでも、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$  及び  $\text{PF}_6^-$  が人体等に対する安全性を考慮すると好ましく、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  及び  $\text{BF}_4^-$  がより好ましい。前記の中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンは、1種類であっても良く、2種以上を同時に電解液中に用いても良い。さらには、トリフルオロメタンスルホン酸イオンと複数種の中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンとを同時に電解液中に用いても良い。

#### (金属電極)

本願発明の導電性高分子の製造方法の第2においては、電解重合時に導電性高分子の重合が行われる作用電極として金属電極が用いられる。電解重合において金属電極を用いることにより、ITOガラス電極やネサガラス電極等の非金属製の材料を主とする電極を用いた場合に比べて、得られた導電性高分子を用いたアクチュエータが大きな発生力を発現することができる。前記金属電極は、金属を主とする電極であれば特に限定されるものではないが、Pt、Ti、Au、Ni、Ta、Mo、Cr 及び W からなる群より選ばれた金属元素についての金属単体の電極または合金の電極を好適に用いることができる。前記製造方法により得られた導電性高分子の伸縮率及び発生力が大きく、且つ電極を容易に入手できることから、金属電極に含まれる金属種がNi、Tiであることが特に好ましい。

#### (電解重合電解液の溶媒)

本願発明の導電性高分子の製造方法の第2における電解重合法は、電解重合時の電解液に含まれる溶媒が特に限定されるものではないが、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が3%以上の導電性高分子を容易に得るために、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニ

オンを含む以外に、エーテル結合、エステル結合、炭素－ハロゲン結合及びカーボネート結合からなる化学結合の群から少なくとも1つ以上選ばれた化学結合種及び／またはヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基からなる官能基の群から少なくとも1つ以上選ばれた官能基を分子中に含む有機化合物を電解液の溶媒として含むことが好ましい。これらの溶媒を2種以上併用することもできる。更に望ましくは、前記電解液の溶媒がエステル基をもつ溶媒であることである。

#### (電解重合の条件)

本願発明の導電性高分子の製造方法の第1及び第2において用いられる電解重合法は、導電性高分子の単量体の電解重合する方法として、公知の電解重合法を用いることが可能であり、定電位法、定電流法及び電気掃引法のいずれをも用いることができる。例えば、前記電解重合法は、電流密度 $0.01 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 、反応温度 $-70 \sim 80^\circ\text{C}$ で行うことができ、良好な膜質の導電性高分子を得るために、電流密度 $0.1 \sim 2 \text{ mA/cm}^2$ 、反応温度 $-40 \sim 40^\circ\text{C}$ の条件下で行うことが好ましく、反応温度が $-30 \sim 30^\circ\text{C}$ の条件であることがより好ましい。なお、本願発明の導電性高分子の製造方法の第1においては、作用電極は、電解重合に用いることができれば特に限定されるものではなく、ITOガラス電極や金属電極などを用いることができる。

本願発明の導電性高分子の製造方法の第1及び第2において、電解重合法に用いられる電解液の中に含まれる導電性高分子の単量体としては、電解重合による酸化により高分子化して導電性を示す化合物であれば特に限定されるものではなく、例えばピロール、チオフェン、イソチアナフテン等の複素五員環式化合物及びそのアルキル基、オキシアルキル基等の誘導体が挙げられる。その中でもピロール、チオフェン等の複素五員環式化合物及びその誘導体が好ましく、特にピロール及び／またはピロール誘導体を含む導電性高分子であることが、製造が容易であり、導電性高分子として安定であるために好ましい。また、上記モノマーは2種以上併用することもができる。

本願発明の導電性高分子の製造方法の第1及び第2により製造される導電性高分子は、伸縮性を有していれば、特に限定されるものではなく、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンフィルムなど用いることができる。前記導電性高分子は、分子鎖にピロール及び／またはピロール誘導体を含む導電性高分子であることが、製造が容易であり、導電性高分子として安定であるだけでなく、電解伸縮性能に優れているために好ましい。

前記導電性高分子は、前記製造方法の第1においては、電解液に含まれていたトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを、ドーパントとして含むために、電解伸縮において優れた1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を示し、優れた特定時間あたりの変位率をも示すものと考えられる。また、前記導電性高分子は、前記製造方法の第2においては、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを電解液中に含み、電解重合時の作用電極として金属電極を用いるので、電解伸縮において優れた1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を示し、さらに電解伸縮により大きな力を発生することができる。

#### (成形品)

本願発明は、上記の製造方法の第1により得られた導電性高分子を所望の形状とした導電性高分子成形品でもある。

つまり、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ

素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品である。前記導電性高分子成形品は、その形状が特に限定されるものではなく、膜状、管状、筒状、角柱及び繊維状等の形状であってもよいが、前記導電性高分子が電解重合時に作用電極に析出することから、膜状であることが好ましい。なお、前記作用電極は、電解重合に用いることができれば特に限定されるものではなく、ITOガラス電極や金属電極などを用いることができる。

従来の導電性高分子の電解伸縮は、膜状の導電性高分子である場合には、その伸縮率が面方向で1酸化還元サイクル当たり1%程度までしか得られていなかった。しかし、本願発明の導電性高分子成形品は、特に、ドーパントとして、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを導電性高分子中に含むことにより、導電性高分子成形品の長さ方向について、1酸化還元サイクル当たり3%以上、特に5%以上である優れた伸縮率を示すことが可能となった。低伸縮率である従来の導電性高分子成形品は、スイッチやセンサー等の大きな変位を必要としない用途にしか用いられなかった。これに対し、本願発明の導電性高分子成形品は、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が長さ方向において3%以上であるので、人工筋肉に代表される大きな伸縮率が要求される用途に好適に用いることができる。なお、前記導電性高分子成形品には、ドーパントの他に、動作電極としての抵抗値を低下させるために、金属線や導電性酸化物などの導電性材料を適宜含むことができる。

また、電気化学的酸化還元によって伸縮する導電性高分子成形品において、20秒間の1酸化還元サイクルにおける伸縮率が長さ方向に3%以上である導電性高分子成形品でもある。前記導電性高分子成形品は、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、トリフルオロメタンスルホ

ン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを前記電解液中に含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を含むことにより、20秒間の1酸化還元サイクルにおける伸縮率が長さ方向に3%以上である導電性高分子成形品を得ることができたのである。この導電性高分子成型品は、従来の導電性高分子に比べて、1地点での電圧の印加を開始してから一定時間内で導電性高分子成形品の先端部の大きな変位をすることができるので、実用的な用途の駆動源であるアクチュエータ素子に好適に用いることができる。

前記導電性高分子成形品をアクチュエータとして用いる場合には、前記アクチュエータは、前記導電性高分子成形品、対極及び電解質を備えたアクチュエータであって、前記電解質を介して前記対極と導電性高分子成形品との間に電圧を印加することができるように対極及び電解質を備えたアクチュエータに構成することができる。前記アクチュエータは、導電性高分子成形品の一端から電圧を印加することにより、20秒間の1酸化還元サイクルにおける伸縮率が長さ方向に3%以上であるので、人工筋肉や各種装置の駆動部など、より早い応答性が要求される用途のアクチュエータに好適に用いることができる。

本願発明は、上記の製造方法の第2により得られた導電性高分子を所望の形状とした、導電性高分子成形品でもある。つまり、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品である。前記導電性高分子成形品は、その形状が特に限定されるものではなく、膜状、管状、筒状、角柱及び繊維状等の形状であってもよいが、

前記導電性高分子が電解重合時に作用電極に析出することから、膜状であることが好ましい。また、前記成形品が膜状である場合には、本願発明の上記の製造方法の導電性高分子により得られた膜状体であってもよい。前記膜状体は、上述の製造方法により得られた導電性高分子が公知の方法により対象となる物品の表面を被覆する形態で形成されても良い。

#### (積層体)

本願発明は、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であり、前記導電性高分子層中に上記の導電性高分子を含む積層体でもある。つまり、本願発明は、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子層に、上記の導電性高分子の製造方法の第1により得られた導電性高分子を含む積層体とすることができる。また、本願発明は、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子層に、上記の導電性高分子の製造方法の第2により得られた導電性高分子を含む積層体とすることができる。積層体が前記導電性高分子層と前記固体電解質層を含むことにより、前記固体電解質層中の電解質が前記導電性高分子層に供給されて、前記導電性高分子含有層に含まれる導電性高分子が電気化学的酸化還元によって大きく伸縮するために、電解伸縮時に大きな1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を発現することができる。電解伸縮時に大きな1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を発現することができる。前記積層体中の前記導電性高分子層と固体電解質層とは、直接接していることが好ましいが、前記固体電解質中の電解質を前記導電性高分子に移動させることができるのであれば、他の層を間に介していても良い。また、前記導電性高分子含有層においては、電解伸縮に大きな障害とならない基材等を含むことができ、導電性酸化物や金属線等を含むこともできる。

前記固体電解質は、特に限定されるものではないが、大きな駆動することができることからイオン交換樹脂であることが好ましい。前記イオン交換樹脂としては、公知のイオン交換樹脂を使用することが可能であり、例えば、商品名「N a f i o n」(パーフルオロスルホン酸樹脂、D u P o n t 社製))を使用すること

ができる。

前記積層体をアクチュエータとして用いる場合には、対極と前記積層体を備えたアクチュエータであって、前記積層体中の固体電解質を介して前記対極と前記積層体中の導電性高分子含有層との間で電圧を印加することができるように対極を設けたアクチュエータとすることができる。

#### (電解伸縮方法)

また、本願発明は、上記の導電性高分子成形品を電解液中で、電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法でもある。上記の導電性高分子成形品を電解伸縮させることにより、1酸化還元サイクル当たりにおいて優れた伸縮率を得ることができる。更に、上記の導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法は、優れた特定時間あたりの変位率をも得ることができる。前記導電性高分子成形品の電解伸縮が行われる電解液である動作電解液は、特に限定されるものではないが、主溶媒である水に電解質を含む液体であることが、濃度調製が容易であるために好ましい。

本願発明の電解伸縮方法について、前記電解液をトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を動作電解質として含む電解液とすることができる。つまり、本願発明は、前記導電性高分子成形品が、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品であることにより、

電解伸縮時に優れた 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を示し、さらには優れた特定時間あたりの変位率を示すのである。更に、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を動作電解質として含む電解液の中で前記導電性高分子成形品を電解伸縮させることにより、前記導電性高分子成形品は、1 酸化還元サイクル当たりについてさらに大きな伸縮率を示すことが可能となる。なお、前記電解液に用いられる塩は、本願発明の積層体における固体電解質の電解液に含まれる塩として用いることができることが明らかであり、1 酸化還元サイクル当たりの優れた伸縮率を示す固体電解質との積層体を得ることができる。

前記導電性高分子成形品を伸縮させるために、外部環境である電解液に動作電解質として含まれるトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンは、上述の導電性高分子の製造法においての説明でのトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンと同様である。トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、化学式  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  で表される化合物である。また、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素等の原子に中心原子の複数のフッ素原子が結合をした構造を有したイオンである。また、炭素数 3 以下のスルホン酸塩は、炭素数が 3 以下であるスルホン酸の塩であれば特に限定されず、例えばメタンスルホン酸ナトリウム、エタンスルホン酸ナトリウムを用いることができる。

また、本願発明は、上記の導電性高分子成形品を電解液中で電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法でもあって、前記電解液が塩化ナトリウムを主な電解質として含む水溶液である電解伸縮方法であってもよい。前記電解液は、生体成分に含まれる電解質である塩化ナトリウムを主として含むことにより、生体内の体液と前記電解液との互換が容易である状態で動作をさせることが可能である。

本願発明における電解伸縮を行う電解液あるいは固体電解質の温度は、特に限定されるものではないが、上記の導電性高分子をより速い速度で電解伸縮させるために、20～100℃、さらに好ましくは50～80℃、であることが好ましい。

#### (アクチュエータ)

また、本願発明は、作動部、電解質及び対極を含むアクチュエータであって、前記作動部が上記の導電性高分子の製造方法の第1または第2により得られた導電性高分子を含むアクチュエータである。前記アクチュエータは、装置構成として作動部、電解質及び対極を含めば特に限定されるものではないが、作動の際に液漏れがしないように作動部へ取付けられたシャフトが筐体にパッキングされたアクチュエータ、または作動部の作動に従う伸縮が可能な筐体を備えたアクチュエータであることが、電解液等の液漏れを生じないので好ましい。

図1は、本願発明のアクチュエータの外観についての斜視図である。アクチュエータ1は、円柱状のアクチュエータであり、ウレタンゴム等の可撓性材料により形成された筐体で最外層が形成されている。アクチュエータ1の底部22において、アクチュエータ内部にある作動部3に電位を与えるためのリード8と対極に電位を与えるためのリード7、7'とが設置されている。電源9が電力を供給して、作動部及び対極に電圧が印加されることにより、作動部が電解伸縮する。この電解伸縮により、アクチュエータ1の先端部が長さ方向の伸縮に伴う変位を生じる。アクチュエータ1は、伸張する場合には、押圧する力であるFを発生することができる。

図2は、図1のアクチュエータ1についてのA-A断面図である。アクチュエータ1は、可撓性材料により成形された筐体2の内部空間に、円柱状の作動部3を備えている。筐体2の底部22の内面には、凹部23が形成されている。凹部23に作動部3の一端部が導電性の接続板4を介して嵌合されて、動作部が筐

体 2 に取り付けられている。筐体 2 の先端部 2 1 の内面において作動部 3 の他の端部とが接合されることで、筐体 2 に作動部 3 が固定されている。また、筐体 2 の内部空間においては、筐体 2 の側壁の内面付近に柱状の対極 5 1、5 2 が、底部 2 2 に設けられた対極嵌合用凹部 2 4、2 5 にそれぞれ嵌合することにより、取り付けられている。筐体 2 の内部空間において、対極 5 1、5 2 と作動部 3 とを除いた残りの内部空間には電解質 6 が充填されている。電源 9 は、リード 7、7' を介して対極 5 1、5 2 に接続され、作動部 3 と接した導電性接続板 4 にリード 8 を介して接続されている。電源 9 より電力を供給することにより、対極 5 1、5 2 と作動部 3 との間に電圧を印加することができ、作動部 3 が電解伸縮することができる。アクチュエータ 1 が伸縮することにより、先端部 2 1 において力 F を発生することが可能であり、人工筋肉として好適に用いることができる。

アクチュエータ 1 の先端部 2 1 は、内側面において、動作部 3 の先端と接合されていてもよく、接合されていなくても良い。先端部 2 1 と動作部 3 の先端部とを接合しない場合においては、アクチュエータは、可撓性材料により成形された筐体 2 を、収縮応力によりアクチュエータ内部へ収縮する力が働く状態とすることで、作動部 3 が電解伸縮することにより、作動部 3 の電解伸縮に追随して先端部 2 1 が伸縮することができる。

前記作動部は、上述の導電性高分子を含み、電圧印加により電解伸縮をすれば特に限定されるものではない。前記作動部は、特に、電圧印加した際に伸縮率 5 % 以上の伸縮性を示すことが好ましい。前記作動部が電圧印加した際に 5 % 以上の伸縮をすることにより 5 % 以上の伸縮をするアクチュエータを得ることができ、このアクチュエータは、人工筋肉に代表される大きな伸縮率が要求される用途に好適に用いることができる。前記作動部は、ドーパントの他に、動作電極としての抵抗値を低下させるために、金属線や導電性酸化物などの導電性材料を適宜含むことができる。

筐体 2 を形成する可撓性材料は、特に限定されるものではない。前記可撓性材

料は、アクチュエータの伸び率に応じて適宜選択することができ、伸び率 5 % 以上の合成樹脂を用いることが好ましく、伸び率 20 % 以上の合成樹脂を用いることがより好ましい。前記可撓性材料としては、例えば、シリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系ゴム、ウレタン系ゴム等を用いることができる。また、前記可撓性材料は、電解質をアクチュエータ外部に漏洩することを防止する機能をも有することから、耐溶剤性を有することが好ましく、シリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系ゴム又はウレタン系ゴムを好適に用いることができる。なお、アクチュエータ 1 は、作動部分が筐体 2 により密閉されている構造を備えているので、棒状体のような力を伝える手段が筐体を貫通している構造に比べて、長期の使用による電解質の漏洩が無いので、人工筋肉等の機械部品として用いることに優れている。

本願発明のアクチュエータは、その形状が特に限定されるものではない。前記アクチュエータは、図 1 においては円筒状に形成されているが、その用途に最適な形状とすることができる。前記アクチュエータの形状としては、円筒状以外にも、角柱状や六角柱状等の多角柱状、円錐状、板状、直方体状など使用状況に対応する形状に形成することができる。

また、本願発明のアクチュエータの内部に設置される作動部は、円柱状に限定されるものではなく、角柱状や六角柱状等の多角柱状、円錐状、直方体状など、アクチュエータの外形に応じて適切な形状とすることができる。前記作動部は、電解重合により作用電極上に得られた導電性高分子膜をそのまま用いても良く、積層等の成形を施して、所望の形状にしても良い。さらに、対極についても、柱状に限定されるものではなく、板状等の形状にすることができる。

本願発明のアクチュエータに含まれる電解質は、液状であってもよく、固体電解質でもよい。前記電解質が液状である場合には、溶媒が水であっても、有機溶媒であっても良いが、揮発する速度が比較的遅いために取り扱いが容易であり、大きな伸縮を得ることができるために、水溶媒であることが好ましい。前記電解

液が固体電解質である場合には、高分子電解質であっても、完全に固体である固体電解質であってもよいが、電解質中のイオン伝導度が大きいためにゲル高分子電解質が好ましい。前記ゲル高分子電解質に用いるゲルは、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、寒天を用いることが、水溶液電解質と複合させて容易にゲル高分子電解質を調整できるので好ましい。前記電解質は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解質とすることが、アクチュエータが1酸化還元サイクル当たりのさらに大きな伸縮を生じることが可能となるので、好ましい。

また、前記アクチュエータにおいて、作動部と電解質として、導電性高分子含有層と固体電解質との積層体を用いることもできる。前記積層体は、導電性高分子含有層に、上述の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を含む層を用いることにより、層中の導電性高分子が大きく伸縮して、より大きな伸縮の用途に用いることができる。なお、対極は、前記固体電解質を介し、対極と導電性高分子含有層との間で電圧を印加できるように設置されていれば良く、特に設置する場所が限定されるものではない。

前記アクチュエータは、内部の作動部に上述の導電性高分子を含むことにより大きな伸縮率を得ることができるので、変位が小さくても用いることができるスイッチやセンサー等の用途以外に、大きな変位を必要とする用途である人工筋肉としても好適に用いることができる。つまり、これまでは導電性高分子を駆動部に用いたアクチュエータを小さな変位を必要とする用途にしか用いることができなかったが、本願発明のアクチュエータは、導電性高分子を含むアクチュエータを人工筋肉等の変位が大きな用途へと用途拡大を図ることができる。前記アクチュエータは、リニアアクチュエータとして用いることが可能であり、例えば図1のアクチュエータ1の先端部21に駆動用の接続具を介して、金属線等の力伝達用の部材を取り付けることで、駆動装置として用いることが可能である。また、先端部21を制御対象物に押圧するようにすることで、本願発明のアクチュエータ

を押圧装置として用いることができる。本願発明のアクチュエータは、電気により導電性高分子が駆動するアクチュエータであるので、駆動時に無音であるために、室内用途装置における駆動部または押圧部として好適である。また、前記アクチュエータは、金属部品が少ないために従来のリニアアクチュエータに比べて軽量であるので、位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置並びに関節装置の駆動部として用いること好適に用いることができる。

#### (用途)

本願発明の導電性高分子成形品及び積層体は、人工筋肉、ロボットアーム、パワードスーツ、義手及び義足に好適に使用することができる。また、マイクロサージャリー技術におけるピンセット、ハサミ、鉗子、スネア、レーザメス、スパチュラ、クリップなどの医療器具、検査や補修等を行う各種センサー若しくは補修用工具など、健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置などの工業用機器、金魚などの水中モビル、または動く釣り餌や推進ヒレなどのホビー用品などの水中で用いられる物品についても、本願発明の導電性高分子成形品及び積層体を好適に使用することができる。

つまり、本願発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の人工筋肉、ロボットアームや義手に用いた場合には、上述の導電性高分子の製造方法の第 1 若しくは第 2 により得られた導電性高分子を、基体樹脂を含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を、駆動部として用いた人工筋肉、ロボットアーム及び義手とすることができる。

本願発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の医療器具に用いた場合には、上述の導電性高分子の製造方法の第 1 若しくは第 2 により得られた導電性高分子を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を、駆動部として用いたピンセット、ハサミ、鉗子、スネア、レ

ーザメス、スパチュラ、クリップを含む医療器具とすることができる。

また、本願発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記のセンサーや補修用工具に用いた場合には、上述の導電性高分子の製造方法の第 1 若しくは第 2 により得られた導電性高分子を、基体樹脂を含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を、駆動部として用いた検査や補修を含むセンサー及び補修用工具とすることができる。

本願発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の工業用機器に用いた場合には、上述の導電性高分子の製造方法の第 1 若しくは第 2 により得られた導電性高分子を、基体樹脂を含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を、駆動部として用いた健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置を含む工業用機器とすることができる。

また、本願発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の水中で用いられる物品に用いた場合には、上述の導電性高分子の製造方法の第 1 若しくは第 2 により得られた導電性高分子を、基体樹脂を含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を、駆動部として用いた水中モーター、または動く釣り餌や推進ヒレを含むホビー用品を含む水中で用いられる物品とすることができる。

本願発明の導電性高分子成形品及び積層体は、上述のように、変位を生じることができるのでアクチュエータとして用いることができる。本願発明の導電性高分子成形品において、例えば、樹脂等による被覆がされていないものについては、電解液中で直線的な変位をすることができるアクチュエータとして用いることができる。本願発明の積層体において、例えば、導電性高分子層を中間層とした際の上層下層のうち一方または両方の層が、導電性高分子層の電解伸縮時の伸縮率と同等若しくはそれ以上の伸縮性を有する固体電解質層である場合には、直線的

な変位をするアクチュエータとして用いることができる。また、本願発明の積層体において、例えば、導電性高分子層を中間層とした際の上層下層のうち一方の層が、導電性高分子層の電解伸縮時の伸縮率よりも小さい伸縮性を有する固体電解質層若しくは樹脂層である場合には、導電性高分子層に比べて固体電解質層または樹脂層が伸び縮みしないので、屈曲の変位をするアクチュエータとして用いることができる。直線的な変位若しくは屈曲の変位を生じるアクチュエータは、直線的な駆動力を発生する駆動部、または円弧部からなるトラック型の軌道を移動するための駆動力を発生する駆動部として用いることができる。さらに、前記アクチュエータは、直線的な動作をする押圧部として用いることもできる。

本願発明のアクチュエータは、OA機器、アンテナ、ベッドや椅子等の人を乗せる装置、医療機器、エンジン、光学機器、固定具、サイドトリマ、車両、昇降器械、食品加工装置、清掃装置、測定機器、検査機器、制御機器、工作機械、加工機械、電子機器、電子顕微鏡、電気かみそり、電動歯ブラシ、マニピュレータ、マスト、遊戯装置、アミューズメント機器、乗車用シミュレーション装置、車両乗員の押さえ装置及び航空機用付属装備展張装置において、直線的な駆動力を発生する駆動部若しくは円弧部からなるトラック型の軌道を移動するための駆動力を発生する駆動部、または直線的な動作若しくは曲線的な動作をする押圧部として好適に用いることができる。前記アクチュエータは、例えば、OA機器や測定機器等の上記機器等を含む機械全般に用いられる弁、ブレーキ及びロック装置において、直線的な駆動力を発生する駆動部もしくは円弧部からなるトラック型の軌道を移動するための駆動力を発生する駆動部、または直線的な動作をする押圧部として用いることができる。また、前記の装置、機器、器械等以外においても、機械機器類全般において、位置決め装置の駆動部、姿勢制御装置の駆動部、昇降装置の駆動部、搬送装置の駆動部、移動装置の駆動部、量や方向等の調節装置の駆動部、軸等の調整装置の駆動部、誘導装置の駆動部、及び押圧装置の押圧部として好適に用いることができる。また、前記アクチュエータは、関節装置における駆動部として、関節中間部材等の直接駆動可能な関節部または関節に回転運動を与える駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、CAD用プリンター等のインクジェットプリンターにおけるインクジェット部分の駆動部、プリンターの前記光ビームの光軸方向を変位させる駆動部、外部記憶装置等のディスクドライブ装置のヘッド駆動部、並びに、プリンタ、複写機及びファックスを含む画像形成装置の給紙装置における紙の押圧接触力調整手段の駆動部として好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、電波天文用の周波数共用アンテナ等の高周波数給電部を第2焦点へ移動させるなどの測定部や給電部の移動設置させる駆動機構の駆動部、並びに、車両搭載圧空作動伸縮マスト（テレスコーピングマスト）等のマストやアンテナにおけるリフト機構の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、椅子状のマッサージ機のマッサージ部の駆動部、介護用又は医療用ベッドの駆動部、電動リクライニング椅子の姿勢制御装置の駆動部、マッサージ機や安楽椅子等に用いられるリクライニングチェアのバックレスト・オットマンの起倒動を自在にする伸縮ロッドの駆動部、椅子や介護用ベッド等における背もたれやレッグレスト等の人を乗せる家具における可倒式の椅子の背もたれやレッグレスト或いは介護用ベッドの寝台の旋回駆動等に用いられる駆動部、並びに、起立椅子の姿勢制御のため駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、検査装置の駆動部、体外血液治療装置等に用いられている血圧等の圧力測定装置の駆動部、カテーテル、内視鏡装置や鉗子等の駆動部、超音波を用いた白内障手術装置の駆動部、顎運動装置等の運動装置の駆動部、病弱者用ホイスのシャシの部材を相対的に伸縮させる手段の駆動部、並びに、介護用ベッドの昇降、移動や姿勢制御等のための駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、エンジン等の振動発生部からフレーム等の振動受部へ伝達される振動を減衰させる防振装置の駆動部、内燃機関の吸排気弁のための動弁装置の駆動部、エンジンの燃料制御装置の駆動部、並びにディーゼルエンジン等のエンジンの燃料供給装置の駆動部として好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、手振れ補正機能付き撮像装置の校正装置の駆動部、家庭用ビデオカメラレンズ等のレンズ駆動機構の駆動部、スチルカメラやビデオカメラ等の光学機器の移動レンズ群を駆動する機構の駆動部、カメラのオートフォーカス部の駆動部、カメラ、ビデオカメラ等の撮像装置に用いられるレンズ鏡筒の駆動部、光学望遠鏡の光を取り込むオートガイダの駆動部、立体視カメラや双眼鏡等の2光学系を有する光学装置のレンズ駆動機構または鏡筒の駆動部、光通信、光情報処理や光計測等に用いられるファイバ型波長可変フィルタの波長変換のファイバに圧縮力を与える駆動部若しくは押圧部、光軸合せ装置の駆動部、並びに、カメラのシャッタ機構の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、ホース金具をホース本体にカシメ固定する等の固定具の押圧部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、自動車のサスペンションの巻ばね等の駆動部、車両のフューエルフィラーリッドを解錠するフューエルフィラーリッドオープナーの駆動部、ブルドーザーブレードの伸張及び引っ込みの駆動の駆動部、自動車用変速機の変速比を自動的に切り替える為やクラッチを自動的に断接させる為の駆動装置の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、座板昇降装置付車椅子の昇降装置の駆動部、段差解消用昇降機の駆動部、昇降移載装置の駆動部、医療用ベッド、電動ベッド、電動テーブル、電動椅子、介護用ベッド、昇降テーブル、CTスキャナ、

トラックのキャビンチルト装置、リフター等や各種昇降機械装置の昇降用の駆動部、並びに重量物搬送用特殊車両の積み卸し装置の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、食品加工装置の食材吐出用ノズル装置等の吐出量調整機構の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、清掃装置の台車や清掃部等の昇降等の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、面の形状を測定する3次元測定装置の測定部の駆動部、ステージ装置の駆動部、タイヤの動作特性を検知システム等のセンサー部分の駆動部、力センサーの衝撃応答の評価装置の初速を与える装置の駆動部、孔内透水試験装置を含む装置のピストンシリンダのピストン駆動装置の駆動部、集光追尾式発電装置における仰角方向へ動かすための駆動部、気体の濃度測定装置を含む測定装置のサファイアレーザー発振波長切替機構のチューニングミラーの振動装置の駆動部、プリント基板の検査装置や液晶、PDPなどのフラットパネルディスプレイの検査装置においてアライメントを必要とする場合にXY $\theta$ テーブルの駆動部、電子ビーム（Eビーム）システム又はフォーカストイオンビーム（FIB）システムなどの荷電粒子ビームシステム等において用いる調節可能なアパーチャー装置の駆動部、平面度測定器における測定対象の支持装置若しくは検出部の駆動部、並びに、微細デバイスの組立をはじめ、半導体露光装置や半導体検査装置、3次元形状測定装置などの精密位置決め装置の駆動部に好適に使用できる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、電気かみそりの駆動部、並びに、電動歯ブラシの駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、三次元物体の撮像デバイス或いはC D、DVD共用の読み出し光学系の焦点深度調整用デバイスの駆動部、複数のアクチュエータによって駆動対象面を能動曲面としてその形状を変形させることによって所望の曲面を近似的に形成して焦点位置を容易に可変できる可変ミラーの駆動部、光ピックアップ等の磁気ヘッドの少なくとも一方を有する移動ユニットを直線移動させることが可能なディスク装置の駆動部、リニアテープストレージシステム等の磁気テープヘッドアクチュエータアセンブリのヘッド送り機構の駆動部、電子写真方式の複写機、プリンタ、ファクシミリなどに適用される画像形成装置の駆動部、磁気ヘッド部材等の搭載部材の駆動部、集束レンズ群を光軸方向に駆動制御する光ディスク原盤露光装置の駆動部、光ヘッドを駆動するヘッド駆動手段の駆動部、記録媒体に対する情報の記録又は記録媒体に記録された情報の再生を行う情報記録再生装置の駆動部、並びに、回路しゃ断器（配電用回路しゃ断器）の開閉操作の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、ゴム組成物のプレス成形加硫装置の駆動部、移送される部品について単列・単層化や所定の姿勢への整列をさせる部品整列装置の駆動部、圧縮成形装置の駆動部、溶着装置の保持機構の駆動部、製袋充填包装機の駆動部、マシニングセンタ等の工作機械や射出成形機やプレス機等の成形機械等の駆動部、印刷装置、塗装装置やラッカ吹き付け装置等の流体塗布装置の駆動部、カムシャフト等を製造する製造装置の駆動部、覆工材の吊上げ装置の駆動部、無杼織機における房耳規制体等の駆動装置、タフティング機の針駆動システム、ルーパー駆動システム、およびナイフ駆動システム等の駆動部、カム研削盤や超精密加工部品等の部品の研磨を行う研磨装置の駆動部、織機における綜統枠の制動装置の駆動部、織機における緯糸挿通のための経糸の開口部を形成する開口装置の駆動部、半導体基板等の保護シート剥離装置の駆動部、通糸装置の駆動部、CRT用電子銃の組立装置の駆動部、衣料用縁飾り、テーブルクロスやシートカバー等に用途をもつトーションレースを製造するためのトーションレース機におけるシフターフォーク駆動選択リニア制御装置の駆動部、アニールウィンドウ駆動装置の水平移動機構の駆動部、ガラス熔融窯フォアハースの支持

アームの駆動部、カラー受像管の蛍光面形成方法等の露光装置のラックを進退動させる駆動部、ボールボンディング装置のトーチアームの駆動部、ボンディングヘッドのXY方向への駆動部、チップ部品のマウントやプローブを使った測定などにおける部品の実装工程や測定検査工程の駆動部、基板洗浄装置の洗浄具支持体の昇降駆動部、ガラス基板を走査される検出ヘッドを進退させる駆動部、パターンを基板上に転写する露光装置の位置決め装置の駆動部、精密加工などの分野におけるサブミクロンのオーダーで微小位置決め装置の駆動部、ケミカルメカニカルポリッシングツールの計測装置の位置決め装置の駆動部、導体回路素子や液晶表示素子等の回路デバイスをリソグラフィ工程で製造する際に用いられる露光装置及び走査露光装置に好適なステージ装置の位置決めのための駆動部、ワーク等の搬送あるいは位置決め等の手段の駆動部、レチクルステージやウエハステージ等の位置決めや搬送のための駆動部、チャンバ内の精密位置決めステージ装置の駆動部、ケミカルメカニカルポリッシングシステムでのワークピースまたは半導体ウェーハの位置決め装置の駆動部、半導体のステッパー装置の駆動部、加工機械の導入ステーション内に正確に位置決めする装置の駆動部、NC機械やマシンングセンター等の工作機械等またはIC業界のステッパーに代表される各種機器用のパッシブ除振及びアクティブ除振の除振装置の駆動部、半導体素子や液晶表示素子製造のリソグラフィ工程に使用される露光装置等において光ビーム走査装置の基準格子板を前記光ビームの光軸方向に変位させる駆動部、並びに、コンベヤの横断方向に物品処理ユニット内へ移送する移送装置の駆動部に好適に使用できる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、電子顕微鏡等の走査プローブ顕微鏡のプローブの位置決め装置の駆動部、並びに、電子顕微鏡用試料微動装置の位置決め等の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、自動溶接ロボット、産業用ロボットや介護用ロボットを含むロボットまたはマニピュレータにおけるロボットアームの手首等に代表される関節機構の駆動部、直接駆動型以外の関節の駆動部、ロボッ

トの指のそのもの、ロボット等のハンドとして使用されるスライド開閉式チャック装置の運動変換機構の駆動部、細胞微小操作や微小部品の組立作業等において微小な対象物を任意の状態に操作するためのマイクロマニピュレータの駆動部、開閉可能な複数のフィンガーを有する電動義手等の義肢の駆動部、ハンドリング用ロボットの駆動部、補装具の駆動部、並びにパワースーツの駆動部に好適に用いることができる

本願発明のアクチュエータは、例えば、サイドトリマの上回転刃又は下回転刃等を押圧する装置の押圧部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、パチンコ等の遊戯装置における役物等の駆動部、人形やペットロボット等のアミューズメント機器の駆動部、並びに、乗車用シミュレーション装置のシミュレーション装置の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、上記機器等を含む機械全般に用いられる弁の駆動部に用いることができ、例えば、蒸発ヘリウムガスの再液化装置の弁の駆動部、ベローズ式の感圧制御弁の駆動部、綜統枠を駆動する開口装置の駆動部、真空ゲート弁の駆動部、液圧システム用のソレノイド動作型制御バルブの駆動部、ピボットレバーを用いる運動伝達装置を組み込んだバルブの駆動部、ロケットの可動ノズルのバルブの駆動部、サックバックバルブの駆動部、並びに、調圧弁部の駆動部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、上記機器等を含む機械全般に用いられるブレーキの押圧部として用いることができ、例えば、非常用、保安用、停留用等のブレーキやエレベータのブレーキに用いて好適な制動装置の押圧部、並びに、ブレーキ構造もしくはブレーキシステムの押圧部に好適に用いることができる。

本願発明のアクチュエータは、例えば、上記機器等を含む機械全般に用いられるロック装置の押圧部として用いることができ、例えば、機械的ロック装置の押圧部、車両用ステアリングロック装置の押圧部、並びに、負荷制限機構及び結合解除機構を合わせ持つ動力伝達装置の押圧部に好適に用いることができる。

#### (実施例)

以下に、本願発明の実施例及び比較例を示すが、本願発明は以下に限定されるものではない。

#### (実施例 1)

表 1 に記載されたモノマー及びドーパントイオンの塩を表 1 に記載の溶媒に公知の攪拌方法により溶解し、導電性高分子のモノマーを  $0.25 \text{ mol/l}$  として、かつドーパント塩を表 1 の濃度として含む電解液を調製した。この電解液に作用電極として ITO ガラス電極を用い、対向電極として Pt 電極を用いて、重合電流密度が表 1 に記載の値である定電流法により電解重合を行った。この電解重合により、表 1 に記載の導電率及び膜厚を有する実施例 1 の膜状の導電性高分子成形品が得られた。

#### (実施例 2 ～ 40、並びに実施例 44 及び 45)

表 1 ～ 6 の電解重合条件で行ったこと以外は実施例 1 と同様の方法により、実施例 2 ～ 40、並びに実施例 44 及び 45 の膜状の導電性高分子成形品が得られた。なお、実施例 15 において、導電性高分子のモノマーはピロールと 3-メチルチオフェンの混合比は、 $1/1 \text{ (mol/mol)}$  であった。

#### (実施例 41)

表 5 の電解重合条件で行ったこと、及び作用電極として金属電極である Ti 電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法を行うことにより、実施例 41 の膜状の導電性高分子成形品が得られた。なお、本願における金属電極は、市販の金属電極が用いられた。

(実施例 4 2)

表 5 の電解重合条件で行ったこと、及び作用電極として金属電極である Ni 電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法を行うことにより、実施例 4 2 の膜状の導電性高分子成形品が得られた。

(実施例 4 3)

表 5 の電解重合条件で行ったこと、及び作用電極として金属電極である Ni 電極を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法を行うことにより、実施例 4 3 の膜状の導電性高分子成形品が得られた。

(比較例 1 ～ 4)

表 5 及び 6 の電解重合条件で行ったこと以外は実施例 1 と同様の方法により、比較例 1 ～ 4 の膜状の導電性高分子成形品が得られた。

(実施例 4 6)

表 7 に記載されたドーパントイオンの塩を表 1 に記載の溶媒に公知の攪拌方法により溶解して、モノマーであるピロールを濃度  $0.25 \text{ mol/l}$  で含み、かつドーパント塩を表 1 の濃度として含む電解液を調製した。この電解液を用い、作用電極として表 1 に記載の金属種の金属からなる金属電極を用い、対向電極として Pt 電極を用いて、表 1 に記載の重合電流密度の定電流法により電解重合を行った。この電解重合により、を有する実施例 4 6 の膜状の導電性高分子成形品が得られた。

(実施例 4 7 ～ 6 2)

表 7、8 及び 10 の電解重合条件で行ったこと以外は実施例 4 6 と同様の方法により、各実施例の膜状の導電性高分子成形品が得られた。

(比較例 5 ～ 1 6)

表 9 及び 10 の電解重合条件で行ったこと、及びガラス電極を用いたこと  
以外は実施例 46 と同様の方法により、比較例 5 ～ 16 の膜状の導電性高分子  
成形品が得られた。

表 1

表 1

実施例

実施例									
電 解 重 合 条 件	モノマー (0.25mol/l)	1	2	3	4	5	6	7	8
	ドーバント塩 A (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ドーバント塩 B (mol/l)								0.5
	ドーバント塩 C (mol/l)								
	ドーバント塩 D (mol/l)								
	ドーバント塩 E (mol/l)								
	溶媒	PC	PC	PC	EC/PC=1/2	EC/PC=1/2	$\gamma$ -BL	EC/PC=1/2	EC/PC=1/2
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1	1	0.2	1
	導電率 (S/cm)	29	29	29	43	43	20	9	34
	膜厚 ( $\mu$ m)	50	50	50	36	36	51	57	36
電 解	動作電解質	NaPF <sub>6</sub>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	NaBF <sub>4</sub>	NaPF <sub>6</sub>	LiAsF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>
伸 縮	伸縮率 (%)	6.3	5.2	5.0	8.7	7.4	6.9	8.8	8.1

表 2

表 2

実施例

		9	10	11	12	13	14	15	16	17
電 解 重 合条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ピロール	ピロール	ピロール	ピロール	ピロール	ピロール + 3-メチルチ オフェン	ピロール	ピロール	ピロール
	ドーバント塩 A (mol/l)							0.5		
	ドーバント塩 B (mol/l)									
	ドーバント塩 C (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5	1.0
	ドーバント塩 D (mol/l)					0.5				
	ドーバント塩 E (mol/l)									
膜物性	溶媒	EC/PC=1/2	MO	DEC	DMC	EC/PC=1/2	PC	EC/PC=1/2	DME	DME
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1	1	0.2	1	0.2
	導電率 (S/cm)	17	13	28	13	13	22	29	40	34
	膜厚 (μm)	68	90	34	26	126	46	50	34	53
電解 伸縮	動作電解質	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaCl	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>
	伸縮率 (%)	7.8	5.0	8.5	7.5	5.1	5.3	3.1	10.1	10.3

表 3

		実施例									
		1 8	1 9	2 0	2 1	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6	2 7
電 解 重 合 条 件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
	ドーバント塩 A (mol/l)										
	ドーバント塩 B (mol/l)										
	ドーバント塩 C (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
	ドーバント塩 D (mol/l)										
	ドーバント塩 E (mol/l)										
膜物性	溶媒	THF	AcEt	Ac-n-Bt	Ac-t-Bt	EG	PEG/PC= 4/1	SF	DO	DAE	NM
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	導電率 (S/cm)	2.4	34	50	59	17	83	11	121	63	0.2
	膜厚 (μm)	91	50	35	14	47	49	42	13	26	112
電 解 伸 縮	動作電解質	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>
	伸縮率 (%)	7.3	8.4	9.2	10.2	5.7	8.6	8.0	9.1	9.6	6.2

表 4

		実施例							
		28	29	30	31	32	33	34	35
電解重 合条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
	ドーパント塩A (mol/l)				0.1	0.5	1.0	0.5	
	ドーパント塩B (mol/l)								
	ドーパント塩C (mol/l)	0.5	0.5	0.5					0.5
	ドーパント塩D (mol/l)								
	ドーパント塩E (mol/l)								
膜物性	溶媒	HxOH	OtOH	EC/PC =1/2	EC/PC =1/1	EC/PC =1/1	EC/PC =1/1	EC/PC =1/2	DME
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	1	1	1	1	1
	導電率 (S/cm)	50	69	29	42	10	33	29	40
	膜厚 (μm)	31	19	50	32	94	23	50	34
電解 伸縮	動作電解質	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	TEAPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	EtSO <sub>3</sub> Na	LiAsF <sub>6</sub>
	伸縮率 (%)	9.1	10.3	6.7	7.6	8.3	8.9	6.4	9.0

表 5

		実施例										比較例	
		36	37	38	39	40	41	42	43	1	2		
電解重 合条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール		
	ドーバント塩A (mol/l)								0.5				
	ドーバント塩B (mol/l)												
	ドーバント塩C (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5					
	ドーバント塩D (mol/l)												
	ドーバント塩E (mol/l)									0.5	0.5		
	溶媒	AN	NB	MeB	PhEt	DCM	MeB	BuB	MeB	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		
膜物性	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1	1		
	導電率 (S/cm)	78	46	53	35	3	112	62	113	42	42		
	膜厚 (μm)	13	21	24	44	24	18	15	31	36	36		
電解 伸縮	動作電解質	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaCl	NaPF <sub>6</sub>		
	伸縮率 (%)	8.1	9.7	11.4	10.0	8.6	12.4	15.1	10.3	1.3	1.7		

表 6

		実施例			比較例	
		4 4	4 5		3	4
電 解 重 合条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール		ビロール	ビロール
	ドーバント塩 A (mol/l)	0.5	0.5			
	ドーバント塩 B (mol/l)					
	ドーバント塩 C (mol/l)					
	ドーバント塩 D (mol/l)					
	ドーバント塩 E (mol/l)				0.5	0.5
	溶媒	EC/PC=1/2	EC/PC=1/2		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
膜物性	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	1		1	1
	導電率 (S/cm)	29	43		42	42
	膜厚 (μm)	50	36		36	36
	動作電解質	NaCl	NaPF <sub>6</sub>		NaCl	NaPF <sub>6</sub>
電解 伸縮	特定時間当たりの変位率 (%/20秒)	1.7	3.9		0.4	0.4

表 7

		実施例									
		4 6	4 7	4 8	4 9	5 0	5 1	5 2	5 3		
電 解 重 合 条 件	ドーパント塩C (mol/l)	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	ドーパント塩A (mol/l)		0.5								
	電極の金属種	Ni	Ni	Ni	Ti	Pt	Ni	Ni	Ti		
	溶媒	PC	PC	MeB	MeB	MeB	BuB	DME	DME		
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
膜物性	導電率 (S/cm)	54	19	112	87	55	30	22	124		
	膜厚 (μm)	44	37	18	32	26	8	13	31		
電 解 伸 縮	伸縮率 (%)	3	5	5	5	5	5	3	5		
	発生力 (MPa)	4.5	3.9	10.5	8.7	6.8	15.6	4.7	6.1		
非 金 属 電 極 使 用 時 と の 比	対応する比較例	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 7	比較例 7	比較例 8	比較例 1 0	比較例 9		
	発生力比	4.5	3.3	3.1	2.6	2.0	4.1	3.6	6.8		

表 8

		実施例				
		54	55	56	57	58
電解重合条件	ドーパント塩C (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ドーパント塩A (mol/l)					
	電極の金属種	Ni	Ti	Ni	Ni	Ni
	溶媒	EtPh	EtPh	DCM	MMP	MeSa
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
膜物性	導電率 (S/cm)	27	21	108	50	29
	膜厚 (μm)	18	38	5	30	57
	伸縮率 (%)	5	5	5	5	5
電解伸縮	発生力 (MPa)	5.3	5.2	3.2	6.3	8.2
	対応する比較例	比較例 11	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14
	発生力比	2.1	2.1	2.7	10.5	2.8

表 9

比較例												
電 解 重 合 条 件	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
	ドーパント塩C (mol/l)	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	ドーパント塩A (mol/l)		0.5									
	非金属電極の種類	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス		
	溶媒	PC	PC	MeB	BuB	DME	DME	EtPh	DCM	MMP	MeSa	
膜物性	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	導電率 (S/cm)	32	16	53	65	40	40	35	3	55	8	
	膜厚 (μm)	51	37	24	23	34	34	44	24	28	18	
電解 伸縮	伸縮率 (%)	3	5	5	5	5	3	5	5	5	5	
	発生力 (MPa)	1.0	1.2	3.4	3.8	0.9	1.4	2.5	1.2	0.6	2.9	

表 10

		実施例					比較例	
		59	60	61	62	15	16	
電解重合条件	ドーパント塩C (mol/l)	0.5	0.5	0.5				
	ドーパント塩A (mol/l)				0.5			
	ドーパント塩F (mol/l)					0.5		
	ドーパント塩E (mol/l)						0.5	
	電極の金属種	Ni	Ti	Ti	Ti			
	非金属電極の種類					ITO	ITO	
	溶媒	MeB	MeB	DME	MeB	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	
膜物性	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	1	1	
	導電率 (S/cm)	112	87	124	113	22	42	
	膜厚 (μm)	18	32	31	31	38	36	
電解伸縮	発生力 (MPa)	17.7	18.4	14.2	13.4	0.7	3.5	

なお、表 1 ～ 1 0 において、ドーパント塩の種類及び溶媒欄の略号は以下のとおりである。

ドーパント塩 A :  $\text{TBACF}_3\text{SO}_3$  (トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩 B :  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  (トリフルオロメタンスルホン酸リチウム)

ドーパント塩 C :  $\text{TBABF}_4$  (テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩 D :  $\text{TBAPF}_6$  (ヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩 E : p-トルエンスルホン酸ナトリウム

ドーパント塩 F : ベンゼンスルホン酸ナトリウム

なお、表 1 ～ 4 において、ドーパント塩の種類及び溶媒欄の略号は以下のとおりである。

溶媒 ;

PC : プロピレンカーボネート

EC : エチレンカーボネート

$\gamma$ -BL :  $\gamma$ -ブチロラクトン

MO : 3-メチル-2-オキサゾリジノン

DEC : ジエチルカーボネート

DMC : ジメチルカーボネート

DME : ジメトキシエタン

THF : テトラヒドロフラン

AcEt : 酢酸エチル

Ac-n-Bt : 酢酸 n-ブチル

Ac-t-Bt : 酢酸 t-ブチル

EG : エチレングリコール

PEG : ポリエチレングリコール (分子量 : 200)

SF : スルホラン

DO : 1, 4-ジオキサン

DAE : 1, 2-ジアセトキシエタン

NM : ニトロメタン

HxOH : 1-ヘキサノール

OtOH : 1-オクタノール

AN : アセトニトリル

NB : ニトロベンゼン

MeB : 安息香酸メチル

PhEt : フタル酸ジエチル

DCM : ジクロロメタン

BuB : 安息香酸ブチル

EtPh : フタル酸ジエチル

DCM : ジクロロメタン

MMP : 3-メトキシプロピオン酸メチル

MeSa : サリチル酸メチル

また、表1～5において、混合溶媒を用いている場合には、例えば、EC/P  
C = 1 / 2 とはエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの重量比が  
1 : 2 である溶媒を示す。

#### (評価)

実施例1～43並びに比較例1及び2で得られた膜状の導電性高分子成形品を、表1～5に記載された動作電解質を 1mol / l となるように水に溶解した電解液中に保持した。保持された各膜状の導電性高分子成型品について、下記の測定方法により、それぞれ1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を測定した。その結果を表1～5に示す。また、実施例44及び45、並びに、比較例3及び4で得られた膜状の導電性高分子成形品について、下記の測定方法により、それぞれ特定時間あたりの変位率を測定した。特定時間あたりの変位率の結果を

表 6 に示す。なお実施例 1 ～ 4 5 及び比較例 1 ～ 4 の導電性高分子成型品の導電率及び膜厚は、公知の方法により測定した。

〔伸縮率の測定方法〕

実施例 1 ～ 4 3 並びに比較例 1 及び 2 で得られた膜状の導電性高分子成型品を長さ 15 mm、幅 2 mm の動作電極とし、白金プレートを対向電極とし、それぞれ電極の端部に、動作電極を前記電解液中に保持し、リードを介して電源と接続して、電位 ( $-0.9 \sim +0.7 \text{ V} \text{ v. s. Ag/Ag}^+$ ) を 1 サイクル印加して変位量 (変位した長さ) を測定した。動作電極が 1 サイクルの印加 (1 酸化還元サイクル) で伸長と収縮とをすることにより得られた変位の差を、動作電極の元の長さで割ることにより、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を求めた。なお、動作電解質の  $\text{TEAPF}_6$  とは、テトラフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム塩であり、 $\text{EtSO}_3\text{Na}$  とはエタンスルホン酸ナトリウムを表す。

〔特定時間あたりの変位率〕

実施例 4 4 及び 4 5、並びに、比較例 3 及び 4 で得られた膜状の導電性高分子成型品を長さ 15 mm、幅 2 mm の動作電極とし、白金プレートを対向電極とし、それぞれ電極の端部に、動作電極を前記電解液中に保持し、リードを介して電源と接続して、電位 ( $+0.9 \text{ V} \text{ v. s. Ag/Ag}^+$  または  $-0.9 \text{ V} \text{ v. s. Ag/Ag}^+$ ) を印加して、印加開始から 20 秒後の変位量 (変位した長さ) を測定した。印加開始から 20 秒後の変位量を、電位を印加する前の動作電極の長さで割ることにより、特定時間当たりの伸縮率を求めた。

〔発生力〕

実施例 4 6 ～ 6 2 並びに比較例 5 ～ 1 6 で得られた膜状の導電性高分子成型品を長さ 15 mm、幅 2 mm の動作電極とし、白金プレートを対向電極とし、導電性高分子成型品それぞれの端部に重りを吊るし、それぞれの他の端部を動作電解液中に保持し、リードを介して電源と接続して、電位 ( $-0.9 \sim +0.$

7 V v. s. Ag / Ag<sup>+</sup>) を 1 サイクル印加して変位量 (変位した長さ) を測定した。実施例 46 ~ 58 及び比較例 5 ~ 14 の導電性高分子成型品については、動作電極が 1 サイクルの印加 (1 酸化還元サイクル) で収縮をすることにより得られた変位の差を、動作電極の元の長さで割ることにより、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を求め、表 6 ~ 9 に記載した。これらの伸縮率となる時の重りの重さより発生力を求めて表 6 ~ 9 に記載した。前記動作電解液としては、ヘキサフルオロリン酸ナトリウムの 15 wt % の水溶液を用いた。なお、上記重りの重量を変えることにより、負荷重量に対する伸縮率を測定し、その測定値を単位断面積あたりに換算することにより、発生力を測定した。また、実施例 59 ~ 62 並びに比較例 15 及び 16 の導電性高分子成型品について、実施例 46 ~ 62 並びに比較例 5 ~ 16 の導電性高分子成型品についての伸縮率の測定と同様の方法により、変位量の測定して各導電性高分子成型品の最大発生力を求め、表 10 に示した。なお、表 10 の最大発生力は、重りの重量を変化させながら伸縮率を測定し、収縮する範囲内で膜状の導電性高分子成型品が重りの重みで切断される直前の発生力を表示している。

実施例 46 ~ 62 並びに比較例 5 ~ 16 の導電性高分子成型品の導電率及び膜厚は、公知の方法により測定した。

#### 〔非金属電極使用時との比〕

実施例 46 ~ 58 の導電性高分子成型品について、電極として非金属電極である ITO ガラス電極を使用したこと以外は同様の電解重合条件で製造した導電性高分子成型品に対応する比較例について、同じ伸縮率を示す際の発生力比 (〔実施例の発生力〕 / 〔比較例の発生力〕) を算出した。結果を表 6 ~ 8 に示した。

#### (結果)

実施例 1 ~ 45 の導電性高分子成型品は、本願発明の導電性高分子の製造方法の第 1 により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成型品で

ある。

実施例 15 の導電性高分子成形品は、トリフルオロメタンスルホン酸イオンをドーパントアニオンとし、溶媒がエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒（1：2）である電解液を用いた電解重合法による導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子成形品である。比較例 1 の導電性高分子成形品は、電解液の溶媒が水であり、従来のドーパントである p-トルエンスルホン酸イオンを含む電解液で電解重合された導電性高分子成形品である。実施例 15 の導電性高分子成形品を、従来の作動環境である塩化ナトリウムを動作電解質として電解伸縮をさせると、表 2 に示すとおり、伸縮率 3.1 % であった。これに対し、比較例 1 の導電性高分子成形品を、実施例 15 と同様に、塩化ナトリウムを動作電解質として電解伸縮をさせると表 4 に示すように、伸縮率 1.3 % であった。つまり、実施例 15 の導電性高分子成形品は、従来の動作環境である塩化ナトリウム水溶液中であっても、従来のドーパントを含む導電性高分子成形品に比べて、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率が約 2.4 倍である良好な伸縮をすることができた。

実施例 1 ～ 14 及び実施例 16 ～ 43 については、導電性高分子成形品がそれぞれ本願発明の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子成形品であり、作動環境として、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液中で、1 酸化還元サイクルの電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させた結果、表 1 ～ 5 に示すように、伸縮率は 5 % 以上であった。これに対し、比較例 2 については、導電性高分子は、電解液の溶媒が水であり、従来のドーパントである p-トルエンスルホン酸イオンを含む電解液で電解重合された導電性高分子成形品であり、作動環境として、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 種以上選ばれた化合物を含む電解液中で、1 酸化還元サイクルの電気化学的酸化還元により

導電性高分子成形品を伸縮させた結果、表 4 に示すように、伸縮率は 1.7% と低かった。即ち、本願発明の導電性高分子成形品は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対して結合するフッ素原子及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液中で電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させることにより、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率が従来の約 3 倍以上である優れた伸縮をした。

実施例 44 及び 45 についての導電性高分子成形品は、それぞれ実施例 15 と実施例 4 の導電性高分子成形品に相当する本願発明の製造方法により得られた導電性高分子成形品である。一方、比較例 3 及び 4 の導電性高分子成形品は、それぞれ比較例 1 及び 2 に相当する導電性高分子成形品である。従来の作動環境である NaCl 水溶液中において、比較例 3 の導電性高分子成形品が特定時間当たりの伸縮率が 0.4% であったのに対し、実施例 36 の導電性高分子成形品は、特定時間当たりの伸縮率について 1.7% という約 4 倍の向上を図ることができた。つまり、本願発明の導電性高分子成形品を用いることにより、変位の早い電解伸縮を実現することができる。

また、電解伸縮の作動環境にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液とした場合には、比較例 4 の導電性高分子成形品が特定時間当たりの伸縮率が 0.4% であったのに対し、実施例 45 の導電性高分子成形品は、特定時間当たりの伸縮率について 3.9% という約 10 倍の向上を図ることができた。したがって、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液中で導電性高分子成形品を電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法を用いることにより、さらに変位の早い電解伸縮を実現することができる。

実施例 46～62 の導電性高分子成型品は、本願発明の導電性高分子の製造方法の第 2 により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成型品である。

実施例 46～58 の導電性高分子成形品は、従来の導電性高分子を用いたアクチュエータでは得られなかった 1 酸化還元サイクル当たりの収縮である 3～5 % の伸縮率を示し、しかも発生力は、3.9～15.6 MPa という大きな値を示し、伸縮率と発生力とのバランスに優れた導電性高分子成形品であった。しかも、実施例 46～58 の導電性高分子成形品は、金属電極を用いているために、非金属電極を用いた対応する実施例に比べて 2.0～10.5 倍という優れた発生力の向上が認められた。さらに、実施例 59～62 については、13.4～18.4 MPa という優れた最大発生力を得ることができたが、比較例 17 および 18 については、それぞれの発生力 0.7 MPa 及び 3.5 MPa が最大発生力であった。なお、最大発生力とは、重りの重量を変化させながら伸縮率を測定し、収縮する範囲内で膜状の導電性高分子成形品が重りの重みで切断される直前の発生力という。なお、上記実施例及び比較例において、重りを重力方向に負荷させた状態での伸縮を測定したために、伸縮率として導電性高分子成形品の収縮する割合（収縮率）を測定し、伸縮率とした。

### 産業上の利用可能性

本願発明の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子は、電解伸縮により優れた伸縮率で伸縮することができる。そのため、前記導電性高分子は、従来より大きな動作をするので実用性に優れ、人工筋肉、ロボットアーム、義手やアクチュエータ等の用途として有用である。特に、本願発明の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を用いた導電性高分子成形品、積層体、及びアクチュエータは、電解伸縮により優れた伸縮率で伸縮することができるので、位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、及び関節装置の駆動部並びに押圧部に用いた押圧装置として好適である。本願発明の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子成形品は、電解伸縮の作動環境にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に

対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液中で電解伸縮させることにより、さらに大きな伸縮率を発現することができるので、さらに大きな伸縮を必要とする用途として有用である。

また、本願発明の導電性高分子の製造方法の第 1 により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成型品は、電解伸縮の作動環境として、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液中で、電気化学的酸化還元により導電性高分子成型品を伸縮させることにより、従来の伸縮性を有する導電性高分子成型品に比べて約 10 倍以上の特定時間当たりの伸縮率を発現する。そのためこの導電性高分子成型品は、変位の命令に対して速い応答が要求される用途の駆動部分として使用することも可能である。

さらに、本発明の導電性高分子の製造方法の第 2 により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成型品は、従来の伸縮性を有する導電性高分子成型品に比べて、優れた 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を電解伸縮時に発現し、しかも優れた発生力が得られる。この得られた発生力は、非金属電極を用いて電解重合することにより得られた導電性高分子に比べて、2 倍以上の優れた発生力を示す。そのために、前記導電性高分子成型品は、マイクロマシン、人工筋肉などのアクチュエータ等の用途として好適である。前記導電性高分子成型品は、さらには、機械的強度が強いためにマイクロマシンとして好適である。

## 請 求 の 範 囲

1. 電解重合法による導電性高分子の製造方法であって、  
前記導電性高分子は電気化学的な酸化還元による伸縮性を有し、  
前記電解重合法は、有機化合物を溶媒として含む電解液を用いる重合法であり、  
前記有機化合物は、  
    (1) エーテル結合、エステル結合、炭素－ハロゲン結合及びカーボネート結合からなる化学結合の群から少なくとも1つ以上選ばれた化学結合種  
及び／または  
    (2) ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基からなる官能基の群から少なくとも1つ以上選ばれた官能基  
を分子中に含み、  
前記電解液は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを含む、  
導電性高分子の製造方法。
2. 前記導電性高分子が分子鎖にピロール及び／またはピロール誘導体を含む  
請求の範囲第1項に記載の導電性高分子の製造方法。
3. 請求の範囲第1項の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品。
4. 請求の範囲第3項の導電性高分子成形品を駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置。
5. 請求の範囲第3項の導電性高分子成形品を押圧部に用いた押圧装置。
6. 請求の範囲第3項の導電性高分子成形品を電解液中で電気化学的酸化還元

により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法。

7. 電解伸縮を室温以上の温度環境下で行う請求の範囲第6項の電解伸縮方法。

8. 前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む請求の範囲第6項に記載の電解伸縮方法。

9. 前記電解液中に塩化ナトリウムを含む請求の範囲第6項に記載の電解伸縮方法。

10. 導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子層が請求の範囲第3項に記載の導電性高分子を含む積層体。

11. 請求の範囲第10項の積層体を駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置。

12. 請求の範囲第10項の積層体を押圧部に用いた押圧装置。

13. 電気化学的酸化還元によって伸縮する膜状の導電性高分子成形品において、導電性高分子の伸縮率が膜面方向に5%以上である膜状の導電性高分子成形品。

14. 導電性高分子含有層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子含有層に含まれる導電性高分子が請求の範囲第1項の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子である積層体。

15. 請求の範囲第14項の積層体を駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御

装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置。

16 請求の範囲第14項の積層体を押圧部に用いた押圧装置。

17. 電気化学的酸化還元によって伸縮する導電性高分子成形品において、導電性高分子の伸縮率が長さ方向において3%以上である導電性高分子成形品。

18. 電気化学的酸化還元によって伸縮する導電性高分子成形品において、20秒間の1酸化還元サイクルにおける伸縮率が長さ方向に3%以上である導電性高分子成形品。

19. 作動部、対極及び電解質を含むアクチュエータであって、作動部が請求の範囲第1項の製造方法により得られた導電性高分子を含むアクチュエータ。

20. 作動部、対極及び電解質を含むアクチュエータであって、作動部が電気化学的酸化還元によって伸縮し、アクチュエータが長さ方向に3%以上伸縮することを特徴とするアクチュエータ。

21. 作動部、対極及び電解質を含むアクチュエータであって、作動部が電気化学的酸化還元によって伸縮し、20秒間の1酸化還元サイクルにおけるアクチュエータの伸縮率が長さ方向に3%以上であるアクチュエータ。

22. 請求の範囲第19項のアクチュエータを用いた人工筋肉。

23. 請求の範囲第19項のアクチュエータを駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置。

24. 請求の範囲第19項のアクチュエータを押圧部に用いた押圧装置。

25. 電解重合法による導電性高分子の製造方法であって、  
前記導電性高分子は電気化学的な酸化還元による伸縮性を有し、  
前記電解重合法は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子  
に対して結合するフッ素原子を複数含むアニオンを電解液中に含み、  
前記電解重合法は、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる  
導電性高分子の製造方法。

26. 前記導電性高分子が分子鎖にピロール及び／またはピロール誘導体を含  
む請求の範囲第25項に記載の導電性高分子の製造方法。

27. 請求の範囲第25項の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分  
として含む導電性高分子。

28. 請求の範囲第25項の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分  
として含む導電性高分子成形品。

29. 請求の範囲第28項の導電性高分子成形品を駆動部に用いた位置決め装  
置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導  
装置、または関節装置。

30. 請求の範囲第28項の導電性高分子成形品を押圧部に用いた押圧装置。

31. 導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高  
分子層が請求の範囲第25項の製造方法により得られた導電性高分子を含む積層  
体。

32. 請求の範囲第31項の積層体を駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御

装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置。

33. 請求の範囲第31項の積層体を押圧部に用いた押圧装置。

34. 作動部、対極及び電解質を含むアクチュエータであって、作動部が請求の範囲第25項の製造方法により得られた導電性高分子を含むアクチュエータ。

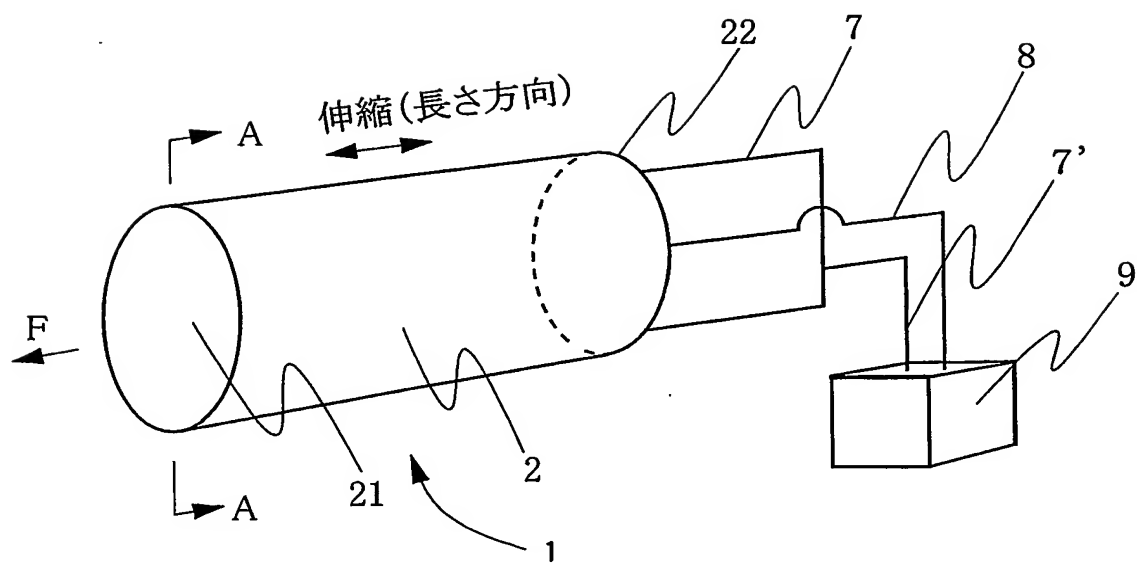
35. 請求の範囲第34項のアクチュエータを用いた人工筋肉。

36. 請求の範囲第34項のアクチュエータを駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置。

37. 請求の範囲第34項のアクチュエータを押圧部に用いた押圧装置。

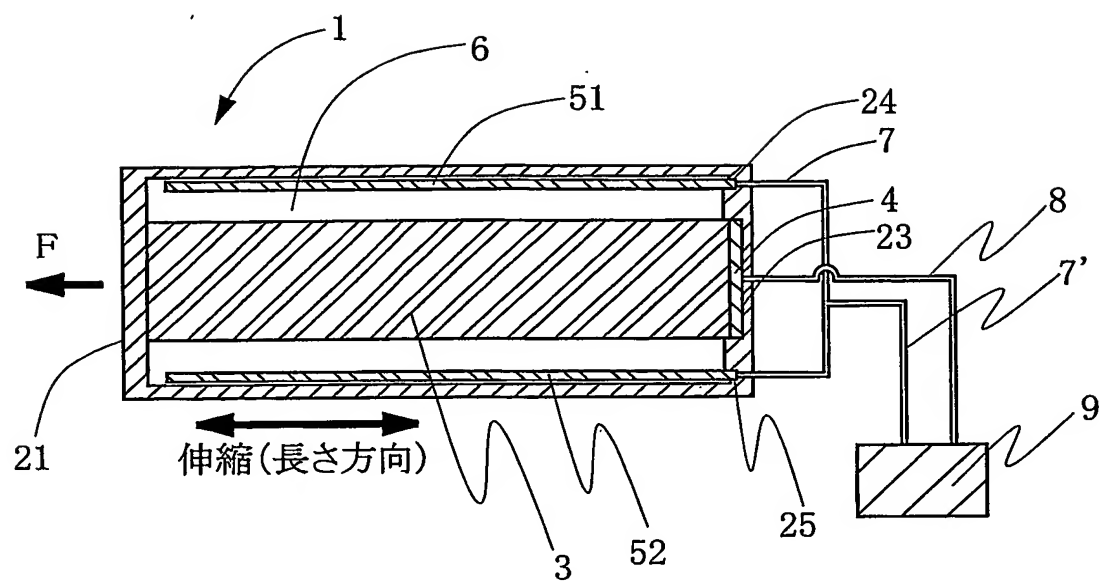
1/2

第1図



2/2

第2図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/10111

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G85/00, C08G61/12, C08J5/00, A61F2/08, A61F2/70,  
B32B27/00//C08L101:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G85/00, C08G61/12, C08J5/00, A61F2/08, A61F2/70,  
B32B27/00, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA, REGISTRY (STN), JSTPlus (JST)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	I. VILLARREAL, E. MORALES, J. L., ACOSTA, "Electrochemical Synthesis of Poly(3- methylthiophene): A Kinetic Study", Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 01 May, 2000 (01.05.00), Vol.38, No.9, pages 1258 to 1266, ISSN 0887-6266	1, 3, 25, 27, 28 2-24, 26, 29-37
A	EP 924033 A2 (KANETO, Keiichi), 23 June, 1999 (23.06.99), Claims & JP 11-169393 A & JP 11-169394 A & CA 2255993 A1	1-37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 October, 2003 (06.10.03)

Date of mailing of the international search report  
21 October, 2003 (21.10.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G85/00 C08G61/12 C08J5/00 A61F2/08 A61F2/70  
B32B27/00 // C08L101:00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G85/00 C08G61/12 C08J5/00 A61F2/08 A61F2/70  
B32B27/00 C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)  
JSTPlus (JST)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	I. VILLARREAL, E. MORALES, J. L. ACOSTA, "Electrochemical Synthesis of Poly(3-methylthiophene): A Kinetic Study", Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2000. 05. 01, Vol. 38, No. 9, p. 1258-1266, ISSN 0887-6266	1, 3, 25, 27, 28
A		2-24, 26, 29-37
A	EP 924033 A2 (KANETO, Keiichi) 1999. 06. 23, 特許請求の範囲 & JP 11-169393 A & JP 11-169394 A & CA 2255993 A1	1-37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.10.03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-336154 A (三菱化学株式会社) 2000. 12.05, 特許請求の範囲, 第2頁【0001】, 第3頁【00 07】, 第3頁【0012】 (ファミリーなし)	1-37
A	J P 2001-240742 A (三菱化学株式会社) 2001. 09.04, 特許請求の範囲, 第4頁【0012】, 第5頁【00 17】, 第3頁【0012】 (ファミリーなし)	1-37